

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-106787

(P2001-106787A)

(43) 公開日 平成13年4月17日 (2001. 4. 17)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 8 G 77/08

C 0 8 G 77/08

4 J 0 3 5

77/04

77/04

77/32

77/32

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-284196

(22) 出願日 平成11年10月5日 (1999. 10. 5)

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 大橋 博司

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料

技術研究所内

(72) 発明者 桑田 敏

東京都千代田区大手町2丁目6番1号 信

越化学工業株式会社内

(74) 代理人 100062823

弁理士 山本 亮一 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オルガノポリシロキサンエマルジョンの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 得られたオルガノポリシロキサンエマルジョンの保存安定性、希釈安定性、機械安定性等の各種安定性が良好で、化粧品用基剤、繊維処理剤、離型剤、艶出し剤などの原料として有用であり、重合速度が大きく、重合時間が短かくて生産性の良いオルガノポリシロキサンエマルジョンの製造方法。

【解決手段】 低重合度オルガノポリシロキサン (A) を、1種又は2種以上のテトラオルガノアンモニウム水酸化物 (B) の存在下で水中に乳化分散させて初期エマルジョンを得、このエマルジョンを10~80℃で重縮合反応させ、次いで中和する製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 低重合度オルガノポリシロキサン（A）を、下記一般式（1）で示される1種又は2種以上のテトラオルガノアンモニウム水酸化物（B）の存在下で水中に乳化分散させて初期エマルジョンを得、このエマルジョンを10～80℃において重縮合反応させ、次いで中和することを特徴とするオルガノポリシロキサンエマルジョンの製造方法。

$[R_1, R_2, R_3, R_4, N^+][OH^-] \cdots (1)$

（式中、 $R_1$  は炭素数6～30の1価の非芳香族炭化水素基、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  は同一または異種の炭素数1～6の1価飽和炭化水素基）

【請求項2】 低重合度オルガノポリシロキサン（A）が、環状オルガノポリシロキサン、末端がトリオルガノシリル基、ジオルガノモノヒドロキシシリル基またはジオルガノモノアルコキシシリル基で封鎖された直鎖状オルガノポリシロキサンまたはこれらの混合物である請求項1記載のオルガノポリシロキサンエマルジョンの製造方法。

【請求項3】 低重合度オルガノポリシロキサン（A）100重量部、テトラオルガノアンモニウム水酸化物（B）0.1～50重量部及び水（C）10～500重量部を乳化分散させて初期エマルジョンを得、このエマルジョンを10～80℃において重縮合反応させ、次いで中和することを特徴とする請求項1または2記載のオルガノポリシロキサンエマルジョンの製造方法。

【請求項4】 テトラオルガノアンモニウム水酸化物（B）において、 $R_1$  が炭素数10～20の1価の非芳香族炭化水素基、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  がメチル基である請求項1～3のいずれか1項に記載のオルガノポリシロキサンエマルジョンの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は化粧品用基剤、繊維処理剤、離型剤、艶出し剤などの原料として有用なオルガノポリシロキサンエマルジョン製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 オルガノポリシロキサンエマルジョンを乳化重合により製造する方法は従来より種々の提案がなされている。例えば、原料のオルガノポリシロキサンを乳化剤を用いて水中に乳化分散した後、強酸、強アルカリを触媒として重合する方法（特公昭34-2041号公報参照）、オルガノポリシロキサンをアルキルベンゼンスルホン酸を用いて水中に乳化分散した後、加熱下に重合する方法（特公昭41-13995号公報参照）、環状オルガノポリシロキサンと官能基結合オルガノトリアルコキシシランとをスルホン酸系界面活性剤または第4級アンモニウム塩系界面活性剤及び水の存在下に乳化重合する方法（特公昭56-38609号公報参照）、オルガノポリシロキサン、アミノ基含有ポリシロキサン及びオルガノシランを

カチオン性界面活性剤及びノニオン性界面活性剤を用いて水中に乳化分散した後、アルカリ性触媒の存在下に乳化重合する方法（特開昭63-286434号公報参照）、ベンジルジメチルドデシルアンモニウム水酸化物を用いた環状シロキサン（Polymer International Vol. 35, No.2, 179-188, 1994 参照）等が報告されている。これらの内、最終的に得られるオルガノポリシロキサンエマルジョンがカチオン性のは吸着性、平滑性、帯電防止性等に優れた性質を有しており、工業的に特に有用なものである。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、前記従来の技術においてカチオン性界面活性剤を用いたアルカリ性触媒の存在下に乳化重合を行なって得られるカチオン性オルガノポリシロキサンエマルジョンは粒子径が大きく、保存安定性、希釈安定性、機械的安定性等の各種安定性が不十分であり、かつ、乳化重合速度が遅いため、重合時間を長く必要とし、生産性に劣るという欠点があった。また、ベンジルジメチルドデシルアンモニウム水酸化物を用いた乳化重合方法については、重合時間は短い、得られたエマルジョンの安定性が不十分であった。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は従来の技術の不十分な点、問題点を解決しようとするものであり、低重合度オルガノポリシロキサン（A）を、下記一般式

（1）で示される1種又は2種以上のテトラオルガノアンモニウム水酸化物（B）の存在下で水中に乳化分散させて初期エマルジョンを得、このエマルジョンを10～80℃において重縮合反応させ、次いで中和することを特徴とするオルガノポリシロキサンエマルジョンの製造方法である。

$[R_1, R_2, R_3, R_4, N^+][OH^-] \cdots (1)$

（式中、 $R_1$  は炭素数6～30の1価の非芳香族炭化水素基、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  は同一または異種の炭素数1～6の1価飽和炭化水素基）

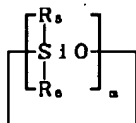
## 【0005】

【発明の実施の形態】 本発明のオルガノポリシロキサンエマルジョンの製造方法における（A）の低重合度オルガノポリシロキサンとしては、環状オルガノポリシロキサン、末端がトリオルガノシリル基、ジオルガノモノヒドロキシシリル基又はジオルガノモノアルコキシシリル基で封鎖された直鎖状オルガノポリシロキサン又はこれらの混合物等が好適に用いられる。ここで、環状オルガノポリシロキサンとしては、下記一般式（化1）で示されるものが好ましく、具体的にはヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、1, 1-ジエチルヘキサメチルシクロテトラシロキサン、フェニルヘプタメチルシクロテトラシロキサン、1, 1-ジフェニルヘキサメチルシクロテトラシロキサン、1, 2, 3, 4-

テトラビニル-1, 2, 3, 4-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1, 2, 3, 4-テトラメチルシクロテトラシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、1, 2, 3, 4-テトラフェニル-1, 2, 3, 4-テトラメチルシクロテトラシロキサンなどが例示される。

【0006】

【化1】

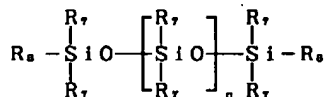


(但し、式中 $R_s$ 、 $R_s$ はそれぞれ水素原子又はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ビニル基、アリル基、フェニル基等の炭素数1～8の1価炭化水素基であり、 $m$ は3～8の数である。)

【0007】また、末端を前記基で封鎖されたオルガノポリシロキサンとしては、下記一般式(化2)で示されるものが好ましく、具体的にはヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、デカメチルトetraシロキサン、ヘキサデカメチルヘプタシロキサン、ヘキサエチルジシロキサン、テトラメチルジシロキサン、テトラメチルジビニルジシロキサン、テトラメチルジヒドロキシジシロキサン、テトラメチルジメトキシジシロキサン、オクタメチルジヒドロキシテトラシロキサン、オクタメチルジメトキシテトラシロキサンなどが例示される。

【0008】

【化2】



(但し、式中 $R_7$ は水素原子又はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基等のアルケニル基、フェニル基等のアリール基など

の炭素数1～8の1価炭化水素基であり、 $R_s$ は $R_7$ 、またはヒドロキシ基又はメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキソキシ基、フェノキシ基などの炭素数1～8のオルガノオキシ基であり、 $n$ は平均0～40の数である。)

【0009】本発明の好ましい態様としては、低重合度オルガノポリシロキサンとして前記環状オルガノポリシロキサンを主成分とし、これに末端を前記基で封鎖された直鎖状オルガノポリシロキサンを任意に混合したものをを用いる。このようにすることにより、乳化重合後のオルガノポリシロキサンのシロキサン単位数を任意にコントロールすることが出来る。また、本発明のオルガノポリシロキサンエマルジョンの製造方法においては、このオルガノポリシロキサンエマルジョンにより形成される保護皮膜等の耐久性を改良する目的で、以下に示すような分岐単位を有するシランの導入も任意である。この分岐単位の導入法としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン等の3官能性シランやそれらの部分加水分解縮合物、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等の4官能性シランなどを添加して重合を実施すればよい。

【0010】さらに、本発明におけるオルガノポリシロキサン(A)に有機官能基を含有する加水分解性オルガノシランやそれらの部分加水分解縮合物、有機官能基含有シロキサン単位を有するオルガノシロキサンオリゴマーを、本発明の目的を損なわない範囲で添加して重合を行なってもよく、この方法によってオルガノポリシロキサン(A)に有機官能基を導入することができる。

この有機官能基としてはアクリロキシ基、メタクリロキシ基、メルカプト基、カルボキシ基、アミノ基、エポキシ基等を含有する有機基が挙げられる。これら上記の有機官能基を含有する加水分解性オルガノシランとしては、例えば下記式の化合物(化3)(a)～(l)を挙げる事が出来るがこれらに限定されない。

【0011】

【化3】

5

6

- (a)  $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- (b)  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- (c)  $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- (d)  $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- (e)  $\text{CH}_3\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- (f)  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- (g)  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
- (h)  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- (i)  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- (j)  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- (k)  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- (l)  $\text{O} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

なお、これらのシロキサン単位への導入率は、特に制限はないが、上記低重合度オルガノポリシロキサン(A)に対して10モル%以下、特に0.1~5モル%の範囲が好ましい。

【0012】次に、本発明において重合触媒兼乳化剤として使用される(B)のテトラオルガノアンモニウム水酸化物は、下記一般式(1)で示され、

$[\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4, \text{N}^+][\text{OH}^-] \cdots (1)$

式中の $\text{R}_1$ は炭素数6~30の1価の非芳香族炭化水素基であるが、これは6未満であっても、30を超えても得られるオルガノポリシロキサンエマルジョンの安定性が乏しくなるためこの範囲内のものが必要である。これは例えば、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、デシル、ラウリル、セチル、ステアリル、オレイル、エイコシル、ドコシル、テトラコシル、トリアコンチル等の炭化水素基が挙げられる。なかでも、炭素数10~20のものが好ましい。また、 $\text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4$ は炭素数1~6の1価飽和炭化水素基であり、これは6を超えても得られるオルガノポリシロキサンエマルジョンの安定性が乏しくなるためであり、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシルなどの基である。なかでも、メチル基が好ましい。

【0013】本発明におけるテトラオルガノアンモニウム水酸化物の具体例としては、ラウリルトリメチルアンモニウム水酸化物  $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}, (\text{CH}_3)_3, \text{N}^+][\text{O}$

$\text{H}^-]$ 、ミリスチルトリメチルアンモニウム水酸化物  $[\text{C}_{14}\text{H}_{29}, (\text{CH}_3)_3, \text{N}^+][\text{OH}^-]$ 、セチルトリメチルアンモニウム水酸化物  $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}, (\text{CH}_3)_3, \text{N}^+][\text{OH}^-]$ 、ステアリルトリメチルアンモニウム水酸化物  $[\text{C}_{18}\text{H}_{37}, (\text{CH}_3)_3, \text{N}^+][\text{OH}^-]$ 、オレイルトリメチルアンモニウム水酸化物  $[\text{C}_{17}\text{H}_{35}, (\text{CH}_3)_3, \text{N}^+][\text{OH}^-]$ 等が挙げられる。

【0014】本発明におけるテトラオルガノアンモニウム水酸化物(B)の使用量はオルガノポリシロキサン(A)の種類によっては少な過ぎると乳化力が弱く、エマルジョンが不安定になる場合があり、多過ぎると処理時に不揮発成分として残存しオルガノポリシロキサンの特性を阻害する場合があるため、オルガノポリシロキサン100重量部に対して0.1~50重量部の範囲が好ましい。より好ましくは1~10重量部である。なお、このテトラオルガノアンモニウム水酸化物(B)は、10~80重量%の水溶液として配合することが好ましい。これは、10重量%未満であると添加量が多くなり、不経済であるし、80重量%を超えると水溶液自体が不安定となるためである。より好ましくは30~50重量%の水溶液である。

【0015】本発明においては、低重合度オルガノポリシロキサン(A)をテトラオルガノアンモニウム水酸化物(B)とともに、ホモキサー、コロイドミル、ホモジナイザー等の乳化機器を使用して、水中へ均一に乳化分散し、乳化重合を行なうが、その水の量は特に制限は

なく、低重合度オルガノポリシロキサンを乳化分散させるために必要な量であればよく、通常、低重合度オルガノポリシロキサン(A)の100重量部に対して10~500重量部である。この水の量が10重量部未満であると、疎水性油である低重合度オルガノポリシロキサンの量が多すぎてエマルジョンがW/OからO/Wへ転相せず、水が連続相となり難く、また、500重量部を超えると、安定性に乏しくなる。好ましくは50~200重量部である。

【0016】本発明の方法において得られたエマルジョンについては、静置あるいは緩やかな攪拌のもと、重縮合反応を行なうが、反応温度は10℃未満では重合速度が遅くなり、80℃を超えると安定性の乏しいものとなるため、10~80℃で実施する。好ましくは40~70℃である。重合時間は、1時間未満だと重合が不十分であり、100時間を超えて重合してもそれ以上重合反応は進行しないため、1~100時間であるが好ましくは10~50時間である。本発明においては、重合終了後、無機酸及び/又は有機酸でpHを4~9、好ましくは5~8に中和してカチオン性のオルガノポリシロキサンエマルジョンを得るが、この中和工程を省略すると処理時の加熱等でオルガノポリシロキサンが分解し、低重合度のシロキサンとなって揮散する恐れがあるため中和工程が必要である。この中和に使用される無機酸、有機酸の具体例としては塩酸、硫酸、リン酸、ギ酸、酢酸、乳酸、マロン酸、グリコール酸等が挙げられる。

【0017】本発明の方法により得られるオルガノポリシロキサンエマルジョンの安定性を向上させるために、他のアニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤あるいは両性界面活性剤を、本発明の目的を損なわない範囲で乳化重合後、あるいは中和後に添加しても良い。このアニオン性界面活性剤としては、例えば高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンルスホン酸塩、高級アルコールリン酸エステル塩、エトキシ化高級アルコール硫酸エステル塩、エトキシ化アルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩、エトキシ化高級アルコールリン酸エステル塩等が挙げられ、ノニオン性界面活性剤としては、例えばエトキシ化高級アルコール、エトキシ化アルキルフェノール、多価アルコール脂肪酸エステル、エトキシ化多価アルコール脂肪酸エステル、エトキシ化脂肪酸、エトキシ化脂肪酸アミド、ソルビトール、ソルビタン脂肪酸エステル、エトキシ化ソルビタン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル等が挙げられ、カチオン性界面活性剤としては、例えばアルキルアミン塩、ポリアミン及びアミノアルコール脂肪酸誘導体などのアミン塩、アルキル4級アンモニウム塩、芳香族4級アンモニウム塩、ビリジニウム塩、イミダゾリウム塩等が挙げられ、両性界面活性剤としては、例えばベタイン類、アミノカルボン酸塩、イミダゾリン誘導体等が挙げられる。

【0018】本発明におけるカチオン性オルガノポリシロキサンエマルジョンは、そのものの自体を各種用途に使用することが出来るが、必要に応じてこれに撥水剤、柔軟剤、帯電防止剤、難燃剤等の水性処理剤を添加してから、各種用途に使用しても差し支えない。

【0019】

【実施例】以下に、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。なお、実施例中の粘度は25℃における値である。

【0020】(テトラオルガノアンモニウム水酸化物の合成例1) 攪拌機、温度計及び窒素導入管を備えた300mlガラスフラスコにセチルトリメチルアンモニウム臭化物20.0g(0.055mol)、水160ml及びメタノール20mlを仕込み、窒素気流下、室温で攪拌し均一に溶解した。次いで酸化銀25.5g(0.110mol)を添加し、室温で2時間攪拌した。その後、反応副成物の臭化銀を濾別し、50mmHgの減圧下50℃で5時間メタノール、水を留去し、濾液を濃縮した。得られた濃縮液は無色透明で、不揮発分は38.3%(70℃/24時間の加熱後)であった。また、0.1N塩酸による中和滴定の結果、水酸基量は38.1%で、このことから99%以上の反応率でセチルトリメチルアンモニウム水酸化物 $[(C_{12}H_{25})_3(C_2H_5)_1N^+][OH^-]$ 水溶液が得られたことが解った(以下、「B-1」と称する)。

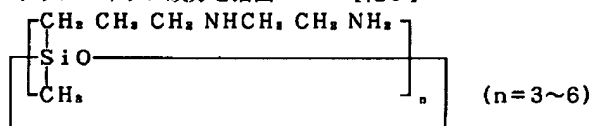
【0021】(テトラオルガノアンモニウム水酸化物の合成例2) 合成例1において、セチルトリメチルアンモニウム臭化物に代えてラウリルトリメチルアンモニウム臭化物16.9g(0.055mol)を使用した他は同様に行なった。得られた濃縮液の不揮発分は42.4%(70℃/24時間の加熱後)であり、0.1N塩酸による中和滴定の結果、水酸基量も42.4%で、このことから100%の反応率でラウリルトリメチルアンモニウム水酸化物 $[(C_{12}H_{25})_3(C_2H_5)_1N^+][OH^-]$ 水溶液が得られたことが解った(以下、「B-2」と称する)。

【0022】(テトラオルガノアンモニウム水酸化物の合成例3) 合成例1において、セチルトリメチルアンモニウム臭化物に代えてベンジルジメチルラウリルアンモニウム臭化物21.1g(0.055mol)を使用した他は同様に行なった。得られた濃縮液の不揮発分は36.0%(70℃/24時間の加熱後)であり、0.1N塩酸による中和滴定の結果、水酸基量も35.7%で、このことから99%以上の反応率でベンジルジメチルラウリルアンモニウム水酸化物 $[(C_6H_5)(CH_2)(C_2H_5)_2(C_{12}H_{25})_1N^+][OH^-]$ 水溶液が得られたことが解った(以下、「B-3」と称する)。

【0023】(テトラオルガノアンモニウム水酸化物の合成例4) 合成例1においてセチルトリメチルアンモニウム臭化物に代えてジラウリルジメチルアンモニウム臭化物25.4g(0.055mol)を使用した他は同様に行なった。得られた濃縮液の不揮発分は34.7%(70℃/24時間

後)であり、0.1N塩酸による中和滴定の結果、水酸基量も34.2%で、このことから98%以上の反応率でジラウリルジメチルアンモニウム水酸化物 $[(C_{12}H_{25})_2(C_6H_5)_2N^+][OH^-]$ 水溶液が得られたことが解った(以下、「B-4」と称する)。

【0024】(実施例1) 300ml ビーカーに(化4)で示されるジメチルシクロポリシロキサン100.0g、実施例1で得られた「B-1」10.4g(セチルトリメチルアンモニウム水酸化物として4.0g)及び水9.6gを仕込み、ホモミキサーを用いて1,000rpmで転相させた後、さらに5,000rpmで15分間均一に乳化分散させた。次いで、水80.0gを加えて希釈した後、高圧ホモジナイザーに300kg/cm<sup>2</sup>で2回通過させ、初期エマルジョンを得た。このエマルジョンを60℃で24時間静置し乳化重合した後、15℃で8時間熟成してから、5%塩酸9.7gを添加混合し、pH7.2に中和してオルガノポリシロキサンエマルジョンを調製した。得られたエマルジョンの不揮発分は47.4%(105℃/3時間の加熱の後)であり、平均粒子径をサブミクロン粒子アナライザー(日科機社製)で測定したところ0.22μmであった。これをエマルジョン(イ)とした。このエマルジョン(イ)50gにイソプロピルアルコール100gを加えてオルガノポリシロキサン成分を抽出\*



【0028】(実施例3) 実施例1において、「B-1」の量を2.6g(セチルトリメチルアンモニウム水酸化物として1.0g)、転相時の水の量を17.4gとし、中和時の5%塩酸の量を2.4gとした他は実施例1と同様に行ない、pH7.2、不揮発分46.8%、平均粒子径0.27μmのオルガノポリシロキサンエマルジョンを得た。これをエマルジョン(ハ)とした。実施例1と同様にオルガノポリシロキサン成分を抽出し、粘度を測定したところ、140,000センチポイズであった。なお、安定性の評価結果を(表1)に示した。

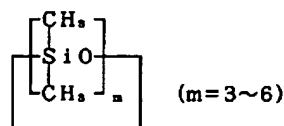
【0029】(実施例4) 実施例1において、「B-1」10.4gに代えて「B-2」9.4g(ラウリルトリメチルアンモニウム水酸化物として4.0g)を使用し、転相時の水の量を10.6gとした他は実施例1と同様に行ない、pH7.0、不揮発分48.0%、平均粒子径0.22μmのオルガノポリシロキサンエマルジョンを得た。これをエマルジョン(ニ)とした。実施例1と同様にオルガノポリシロキサン成分を抽出し、粘度を測定したところ、170,000センチポイズであった。なお、安定性の評価結果を(表1)に示した。

【0030】(比較例1) 実施例1において、「B-1」10.4gに代えてセチルトリメチルアンモニウム塩化物水溶液(不揮発分; 30.3%) 13.2gを使用し、転相時

\*し、乾燥後、粘度を測定したところ、160,000センチポイズであった。なお、安定性の評価結果を(表1)に示した。

【0025】

【化4】



【0026】(実施例2) (化4)で示されるオルガノポリシロキサン97.9gと(化5)で示されるオルガノポリシロキサン2.1gとの混合物を使用し、中和剤として酢酸2.4gを用いた他は実施例1と同様に行ない、pH6.5、不揮発分47.5%、平均粒子径0.17μmのオルガノポリシロキサンエマルジョンを得た。これをエマルジョン(ロ)とした。実施例1と同様にオルガノポリシロキサン成分を抽出し、粘度を測定したところ、170,000センチポイズであった。なお、安定性の評価結果を(表1)に示した。

【0027】

【化5】

の水の量を6.8g、希釈時の水の量を70.0gとして、同様に初期エマルジョンを得た。次に、このエマルジョンに攪拌下で5%KOH水溶液10.0gを添加し、60℃で24時間静置し乳化重合を行なった後、エマルジョンの一部を5%塩酸でpH6.8に中和し、105℃/3時間の加熱後、不揮発分を測定したところ35.5%であり、重合は不完全なものであった。そのため更に60℃で重合を継続し、合計40時間後に5%塩酸6.5gでpH6.8に中和してオルガノポリシロキサンエマルジョンを調製した。得られたエマルジョンの不揮発分は47.1%であり、平均粒子径は0.35μmであった。これをエマルジョン(ホ)とした。実施例1と同様にオルガノポリシロキサン成分の抽出を行ない、粘度を測定したところ、120,000センチポイズであった。なお、安定性の評価結果は(表1)に示した。

【0031】(比較例2) 実施例1において、「B-1」10.4gに代えて「B-3」11.1g(ベンジルジメチルラウリルアンモニウム水酸化物として4.0g)を使用し、転相時の水の量を8.9gとした他は実施例1と同様に行ない、pH7.0、不揮発分47.5%、平均粒子径0.37μmのエマルジョンを得た。これをエマルジョン(ヘ)とした。実施例1と同様にオルガノポリシロキサン成分を抽出し、粘度を測定したところ、150,000センチポイズであった。なお、安定性の評価結果を(表1)に示した。

【0032】(比較例3)実施例1において、「B-1」10.4gに代えて「B-4」11.5g(ジラウリルジメチルアンモニウム水酸化物として4.0g)を使用し、転相時の水の量を8.5gとした他は実施例1と同様に行なったところ、重合開始後4時間でエマルジョンが分離してし\*

\*まったため、それ以上重合反応を進めることが出来なかった。

【0033】

【表1】

			エマルジョン特性		安定性評価結果		
			平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	抽出オルガ ノポリシロ キサン粘度 (cP)	保存 安定性	希釈 安定性	機械 安定性
実 施 例	1	エマルジョン (イ)	0.22	160,000	1年 分離なし	良好	良好
	2	エマルジョン (ロ)	0.17	170,000	1年 分離なし	良好	良好
	3	エマルジョン (ハ)	0.27	140,000	1年 分離なし	良好	良好
	4	エマルジョン (ニ)	0.22	170,000	1年 分離なし	良好	良好
比 較 例	1	エマルジョン (ホ)	0.35	120,000	6ヶ月で 分離	干渉膜 あり	オイル 浮きあり
	2	エマルジョン (ヘ)	0.37	150,000	4ヶ月で 分離	干渉膜 あり	オイル 浮きあり
	3	重合途中でエマルジョンが分離した					

【安定性評価方法】

- \* 保存安定性;エマルジョン100gをガラス瓶で室温にて放置し、目視観察。
- \* 希釈安定性;エマルジョンを水で2%に希釈し、24時間後の表面状態を目視観察。
- \* 機械安定性;エマルジョンを水で2%に希釈し、ホモミキサー5,000rpmで10分間攪拌後の表面状態を目視観察。

【0034】

【発明の効果】本発明においては、重合触媒兼乳化剤としてテトラオルガノアンモニウム水酸化物を用いることにより重合速度が大きくなり、重合時間の短縮が可能となるため生産性が上がる。また得られたカチオン性のオ※

※ルガノポリシロキサンエマルジョンは平均粒子径が0.3  $\mu\text{m}$ 以下と小さく、保存安定性、希釈安定性、機械安定性等の各種安定性が良好であるから、化粧品用基剤、繊維処理剤、離型剤、艶出し剤などの原料として有用である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J035 BA02 CA01K CA022 CA062  
EA01 EB03 EB08 LB08 LB09  
LB11 LB14